

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-138353
(43)Date of publication of application : 10.06.1988

(51)Int.Cl. G03F 7/00
G03C 1/00
H01L 21/30
H01L 21/30

(21)Application number : 61-286231 (71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD
(22)Date of filing : 01.12.1986 (72)Inventor : ISHII WATARU
ITO NAOKI
YAMAZAKI HIROYUKI
ANDO YASUTO

(54) ORGANIC FILM MATERIAL FOR PATTERN FORMATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled material which is less in change of solubility to the change of a baking temp. and has high solubility and is useful for the formation of pattern having high dimensional stability by using a specific melamine condensate and a water-soluble resin or an alkali-soluble resin as a base polymer.

CONSTITUTION: The material contains the condensate which is obtd. by condensing a diphenyl amine derivative and a formaldehyde-modified or a formaldehyde-alcohol-modified melamine derivative in the presence of an acid catalyst, the water-soluble resin or the alkali-soluble resin and a substance having absorbing power in a wavelength range of photosensitive characteristics of a photosensitive resin. The material is extremely less in change of solubility caused by the baking temp. of the formed coating film in comparison with that of conventional materials, and as an allowable range for the change of the backing temp. is broad, especially, exact baking temperature control is not required. Because the material has good solubility to a developer, the sharp pattern having high dimensional stability is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-69611

(24) (44)公告日 平成7年(1995)7月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/11	502			
7/26	511			
H 01 L 21/027				
	7352-4M		H 01 L 21/ 30	502 R
	7352-4M			573
				発明の数1(全10頁)

(21)出願番号 特願昭61-286231

(22)出願日 昭和61年(1986)12月1日

(65)公開番号 特開昭63-138353

(43)公開日 昭和63年(1988)6月10日

(71)出願人 99999999

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 石井 渡

神奈川県伊勢原市三の宮2177

(72)発明者 伊藤 直樹

神奈川県高座郡寒川町一之宮1578-12

(72)発明者 山崎 浩幸

神奈川県高座郡寒川町一之宮1578-12

(72)発明者 安藤 麗人

神奈川県高座郡寒川町一之宮1578-12

(74)代理人 弁理士 阿形 明

審査官 阿久津 弘

(56)参考文献 特開 昭60-220931 (JP, A)

特開 昭61-86748 (JP, A)

(54)【発明の名称】 感光性樹脂用下地材料

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸触媒の存在下、ジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性又はホルムアルデヒド-アルコール変性メラミン誘導体とを縮合させて得られた縮合体、(B) 水溶性又はアルカリ可溶性樹脂及び(C) 感光性樹脂の感光特性波長域に吸収能を有する物質を含有して成る感光性樹脂用下地材料。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、感光性樹脂用下地材料に関し、さらに詳しくは、感光性樹脂を利用して、パターン形成を行う際に下地基板からの反射による悪影響をなくし寸法精度の高いパターン形成用として好適な感光性樹脂下地材料に関するものである。

従来の技術

2

従来、感光性樹脂(以下、ホトレジストと記す)を使用した半導体集積回路素子の製造においては、基板上に光感受性能を有する有機体から成るホトレジスト層を形成し、これに露光、現像処理を施して基板上に所望パターンを形成させ、次いでこれをマスクとして該基板のエッチングを行い、目的の回路素子を形成するという方法が用いられている。

ところで、近年、半導体集積回路素子の集積度は年々向上し、これに伴つて素子形成のためのパターン寸法の微細化が進んでおり、このパターンの微細化に対応するために、リソグラフィ技術においても種々の改良が提案されている。このようなものとして、例えば寸法精度の高いパターン形成を可能にした多層レジスト法を挙げることができる。これは、3層法及び2層法に分けることができ、前者の3層法は、平坦化を目的とした厚膜の有機

膜層を基板上に形成し、この上に無機酸化物の薄膜層を形成後、さらにこの上にホトレジストを塗布し、通常のリソグラフィ技術により無機酸化物の薄膜層上にバーニングされたレジスト層を形成させ、このレジスト層をマスクとして無機酸化物層をエッティングし、パターンを転写させ、次いでバーニングされた無機酸化物層をマスクとして有機膜層をエッティングすることで極めて寸法精度の高いパターンが得られる方法であるが、この3層法は、作業が複雑であるという欠点を有している。

また、2層法は、上記3層法の欠点を改善した方法で、基板上に平坦化を目的とした有機膜層を形成し、その上に、ホトレジスト膜を形成させ、これをバーニングしたのち、このレジスト膜をマスクとして有機膜層をエッティングし、パターンを転写する方法であるが、有機膜層とホトレジスト膜との間で、インターミキシング現像を生じるという問題を有している。

他方、露光技術においても、近年従来のコントラクト方式の露光装置に代わり、高解像度が得られるステップアンドリピート方式による縮小投影露光装置、いわゆるステッパーが半導体素子の製造ラインに導入されつつある。しかしながら、このステッパーは、光源又は光学系を改良することによって、例えば436nmといつた単一波長を用いたリソグラフィーでは、特にアルミニウムなどの高反射基板上で定在波が発生しやすく、さらに段差部分では、定在波に加えて乱反射光も発生するため、特に微細パターンの形成においては、得られるパターンの寸法精度が低いという欠点を有している。

そこで、このような欠点を改良する方法として、ポリイミド系樹脂をベースポリマーとし、これに吸光性染料を混合した材料から成る被膜を基板上に形成し、その上にホトレジスト膜を設けたものを使用し、通常のリソグラフィによりパターン形成する方法（特開昭59-93448号公報）が提案されている。しかしながら、この方法は、基板上に発生する定在波及び乱反射光の防止には有効であるが、工業用原料として不適当なポリイミド系樹脂をベースポリマーとして用いるため実用性に乏しい。

すなわち、ポリイミド系樹脂は、絶縁膜材料として広く用いられているが、被膜形成時におけるピーク温度により、得られる被膜の溶解性が変化しやすく、断面形状の良好なパターンを得るためにプロセスコントロールの制御が極めて難しく、実際に良好なパターンを得るための適正な温度範囲は、±2°C位でしかなく、ピーク時の装置的なわずかなピーク温度の変動でも、その溶解性が変わってしまうという大きな問題点を有している。この問題点が定在波及び乱反射光の発生防止効果の有効性が認められているにもかかわらず、該方法の実用化が遅れている最大の理由となつている。

このような問題を解決するため、ポリイミド系樹脂に代えてメラミン系樹脂を使用した下地材料を用いる方法（特開昭60-220931号公報）が提案されている。この材

料は、溶解性のピーク温度変化依存性が少なく、また定在波及び乱反射光の発生防止効果も高いため、寸法精度のよい、断面形状の良好なパターンを得ることができると。

しかしながら、この材料は、溶解性が低いために、パターン形成後に、パターンと基板とのコーナー部分に、この下地材料に使用された樹脂の残渣が残りやすくて、パターンの断面形状が裾広がりになりやすいという欠点を有している。

10 このように、従来の下地材料は、実用的に十分に満足しうるものではなく、したがつて、ピーク温度変化に対して、溶解性の変化が少なく、かつ溶解性の高い材料の開発が望まれていた。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、このような要望にこたえ、ピーク温度変化に対する溶解性の変化が少なく、かつ溶解性が高くて、寸法精度の高いパターン形成に有用な感光性樹脂用下地材料を提供することを目的としてなされたものである。

問題点を解決するための手段

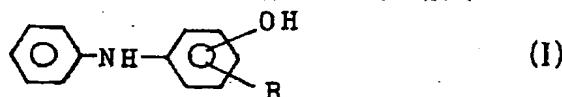
20 本発明者は前記のポリイミド系樹脂のもつ欠点を改良し、パターン形成用として好適な感光性樹脂用下地材料を開発するために鋭意研究を重ねた結果、特定のメラミン系縮合体と水溶性又はアルカリ可溶性樹脂とをベースポリマーとして用いることにより、その目的を達成しうることを見出しつつ、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、（A）酸触媒の存在下、ジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性又はホルムアルデヒド-アルコール変性メラミン誘導体とを縮合させて得られた縮合体、（B）水溶性又はアルカリ可溶性樹脂及び（C）感光性樹脂の感光特性波長域に吸収能を有する物質を含有して成る感光性樹脂用下地材料を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明材料において、（A）成分として用いられる縮合体は、ジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性又はホルムアルデヒド-アルコール変性メラミン誘導体とを、酸触媒の存在下に縮合させることによつて得られるものである。

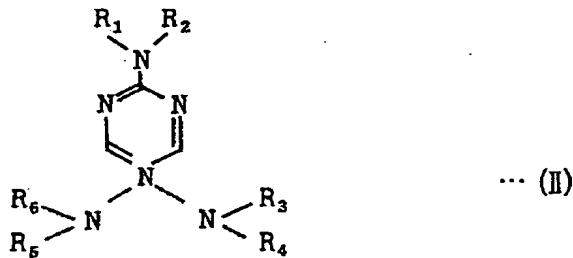
40 該ジフェニルアミン誘導体としては、一般式



（式中のRは水素原子又は水酸基である）

で表わされるものが好ましく、例えばp-ヒドロキシジフェニルアミン、m-ヒドロキシジフェニルアミン、o-ヒドロキシジフェニルアミン、2,4-ジヒドロキシジフェニルアミン、3,5-ジヒドロキシジフェニルアミンなどを挙げることができる。これらはそれぞれ単独で用

いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。また、ホルムアルデヒド変性又はホルムアルデヒド-アルコール変性メラミン誘導体としては、公知の方法によつてメラミンをホルムアルデヒドで変性してメチロール化したもの、又はこれをさらに炭素数1～4の低級アルコールを用いてアルコキシ化したものであつて、通常一般式



(式中のR₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆の中の少なくとも1個はメチロール基であり、残りは水素原子、又は少なくとも1個は炭素数1～4のアルキル基から成るアルコキシメチル基であり、残りはメチロール基もしくは水素原子である)

で表わされる化合物とその二量体や三量体などの多量体との混合物が好ましく用いられるが、特に、前記一般式(II)のR₁～R₆においてメチロール基が2～4個又は炭素数1～4のアルキル基から成るアルコキシメチル基が1～4個の変性メラミン誘導体が好適である。

このような変性メラミン誘導体は、例えばニカラツク（三和ケミカル社製）、ニカレジン（日本カーバイト工業社製）などとして市販されているので容易に入手することができる。

また、縮合体を得るための酸触媒としては、例えば塩酸、リン酸、硫酸などの無機酸、ギ酸、シュウ酸などの有機酸を挙げることができるが、これらの触媒の中で、得られる縮合体の溶解性に関係のある縮合度を比較的容易に制御できる点から、リン酸、硫酸又はそれらの混合物が特に好適である。また酸触媒の量については使用する酸触媒の種類及び濃度などにより異なり、一概に規定することはできないが、この縮合反応は、反応の進行に伴い反応液の粘度が増加するので、反応系が固化に近い高粘度状態にならないように、適宜な量の酸触媒が使用される。具体的には85重量%リン酸水溶液を酸触媒として用いる場合にはジフェニルアミン誘導体及びメラミン誘導体の仕込原料の重量に対してほぼ同量かそれ以上、好ましくは2倍以上用いることが望ましい。

反応温度については、仕込原料の種類や他の条件によつて必ずしも一定しないが、通常15～70°Cの範囲内で適宜選択される。この反応は発熱反応であるが、反応初期に必要以下に温度が低いと反応が進行しにくくなるため、初期には室温付近前に保持し、その後所定の温度で反応を進行させるか、又は反応当初より所定の温度を保持して反応を進行させることが好ましい。また反応温度が

必要以上に高いと反応生成物はゲル化する恐れがあるので好ましくない。

また、ジフェニルアミン誘導体と変性メラミン誘導体の仕込割合については、変性メラミン誘導体の量が多いと反応の進行に伴い反応系はゲル化しやすくなる傾向があり、得られた縮合体の溶解性は低下する傾向がある。これに対し、ジフェニルアミン誘導体の量が多くなるとゲル化が起こりにくくなるが、得られた縮合体は溶解性が著しく増加する傾向にある。したがつて変性メラミン誘導体の量が全原料仕込量に対し、1～60重量%、好ましくは25～55重量%の範囲内にあるような割合で仕込むことが望ましい。

さらに、反応時間が長いほど得られた縮合体の重合度は高く、高分子量化が進むものと思われる。したがつて、反応時間が短いと溶解性の高い生成物が得られ、一方反応時間の経過とともに粘度上昇が起こり、48～72時間ではほぼ一定の粘度に達する。また、得られた縮合体の溶解性は反応時間の長さとともに徐々に低下していく傾向がある。

20 このようにして得られた縮合体は、ある限られた特殊な溶剤系にしか溶解性を示さない。このような特殊な溶剤系とは、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、N-メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド及びこれらの混合物などの極性溶媒、あるいは、前記極性溶媒と、該縮合体とつては非溶剤であるが該極性溶剤とは相溶性のある溶媒との混合溶剤などである。また、該縮合体は無機又は有機アルカリ溶液に対して良好な溶解性を示すという特徴がある。

30 本発明材料において、(B)成分として用いられる水溶性又はアルカリ可溶性樹脂としては、(1)水又はアルカリ水溶液に溶解すること、(2)前記縮合体を溶解する溶剤に溶解すること、(3)前記縮合体と反応性を有していないこと、(4)前記縮合体と相溶性があること、などの条件を満たすものが好ましく、具体的には、ヒドロキシプロビルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロビルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロビルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロビルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロビルメチルセルロース、ヒドロキシプロビルメチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース系重合体、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-メチレンビスアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジア

40 ピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジア

セトニアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸などから得られるアクリル系及びアクリルアミド系重合体、あるいはこれらのうち少なくとも2種類以上を組み合わせた共重合体若しくは、これらの少なくとも1種類とスチレン、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ビニルアセテートなどの共重合体、ポリビニルビロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、スチレンと無水マレイン酸との共重合体、ビニルビロリドンと酢酸ビニルとの共重合体などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの水溶性又はアルカリ可溶性樹脂は、良好な被膜を形成させるためには、その分子量が5000以上、特に1万～20万程度のものが好ましい。

また、この水溶性又はアルカリ可溶性樹脂の配合割合については、前記縮合体に対し、通常1重量%以上、好ましくは1～30重量%の範囲で配合することが望ましい。この配合量が1重量%未満では本発明の効果が十分に発揮されず、一方30重量%を超えると、形成被膜のアルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎて、溶解性のコントロールが困難となり、現像時におけるアンダーカット量の大きなパターンとなる傾向が生じるため好ましくない。また、この配合量が多くなると、多層塗布した場合に、ホトレジスト層との間で中間混合物層を形成する可能性があり、この点からも好ましくない。

本発明の材料は、前記縮合体と水溶性又はアルカリ可溶性樹脂とを組み合わせることにより、溶解性が高く、かつ適正ペーク温度に設定しても微妙に変化するペーク温度に起因する溶解性の変化の少ない被膜を与えることができる。

本発明材料において、(C)成分として基板からの反射によって生じる定在波や基板表面の凹凸による乱反射を防ぐために、使用する感光性樹脂の感光特性波長域に吸収能を有する物質が添加される。このような物質としては、例えばクマリン7、クマリン314、クマリン338、キノリンイエロー、マグネソン、バリファストイエロー-AU M〔オリエント化学(株)製〕、バリファストイエロー-4 220〔オリエント化学(株)製〕、オプラスイエロー-136〔オリエント化学(株)製〕、スマラストイエロー-H5 G〔住友化学(株)製〕、スマラストイエロー-HLR〔住友化学(株)製〕、オレオゾールファストイエロー-GCN〔住友化学(株)製〕、マクロレクスイエロー-3G〔バイエル社製〕、マクロレクスイエロー-6G〔バイエル社製〕、カヤセツトオレンジG〔日本化薬(株)製〕、カヤセツトイエロー-2G〔日本化薬(株)製〕、カヤセツトイエロー-GN〔日本化薬(株)製〕、オイルイエロー-18

〔シラド化学(株)製〕、p-ヒドロキシ-p'-ジメチルアミノアゾベンゼンなどの染料を挙げることができる。そして、これらは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いることもできる。このような染料はそれぞれ特有の溶解性を有しており、反射防止効果を有效地に発揮するためには、該縮合体に対して1重量%以上、好ましくは5～40重量%添加するのがよい。この量が少なすぎると反射防止効果が十分に発揮されず、また多すぎると完全に溶解しないか、あるいは溶解しても溶液中若しくは塗布時に析出する可能性があつて好ましくない。

本発明材料を有機溶剤に溶解して得られる塗布液には、塗布性向上やストライエーションの改良を目的とした、各種の界面活性剤を所望に応じ添加することができる。このような界面活性剤としては、例えばユニダインDS-401(ダイキン工業社製)、サーフロンSC-103、SR-100(旭硝子社製)、EF351(東北肥料社製)フロラードFc-431、Fc-135、Fc-98、Fc-430、Fc-176(住友3M社製)、リバールOH104P-K(ライオン油脂社製)、ロート油などを挙げることができ、添加量は実用上塗布液中の固形分量に対し50～10000ppm、特に好ましくは50～2000ppmの範囲で選ばれる。

また、本発明材料から形成される被膜の基板に対する密着性を向上させるためにシランカツプリング剤などを所望に応じ添加してもよい。

次に、本発明の感光性樹脂用下地材料の好適な使用方法の1例について説明すると、まず、例えば基板上に本発明材料を有機溶剤に溶解して調製した塗布液をスピナードなどにより回転塗布したのち、120～170°C、好ましくは135～160°Cの温度でペークし、感光性樹脂用下地材料を形成する。ペーク温度がこの範囲より低くなると、現像液に対する溶解性が著しく高くなりアンダーカット量が多くなるため好ましくなく、また逆に高くなると、溶解性が悪くなり、感光性樹脂用下地材料を構成する樹脂の残渣が残りやすく裾広がりのパターンとなるため好ましくない。この際のペーク時間としては、通常60～600秒間、好ましくは60～300秒間程度である。またペーク手段としては、ペーク温度の制御が高い点からホットプレートによるペーク手段が好ましい。なお、上記ペーク温度範囲は、ホットプレートの上面を接触型の表面温度計を使用して得られた範囲である。

次にペーク処理後、得られた感光性樹脂用下地材料の上にホトレジスト層を設けるが、このホトレジストとしては、現在市販されているホトレジストを用いることができる、このようなものとしては、例えばOFPRシリーズ〔東京応化工業(株)製〕、ONRシリーズ〔東京応化工業(株)製〕、ONRシリーズ〔東京応化工業(株)製〕、AZシリーズ(シップラー社製)、KPR(コダツク社製)、OEPRシリーズ〔東京応化工業(株)製〕などを挙げることができる。特にキノンジアジド系又はナフトキ

ノンジアジド系のポジ型ホトレジストやゴム系のネガ型ホトレジストが好ましい。

また、本発明の感光性樹脂用下地材料は、その上にホトレジストを塗布する際に、表面処理の必要もなくただちに塗布することができるという特徴を有している。このことは、特に多層構造のホトレジスト膜形成における下地材料として有効であることを示している。

さらに、本発明の感光性樹脂用下地材料を用いた場合、この感光性樹脂用下地材料から成る層に直接接する上層は、必ずしもホトレジストである必要はなく、例えば三層レジスト法においては、該感光性樹脂用下地材料層の上に金属又は無機物の薄膜を設け、さらにその上にホトレジストを形成させてもよい。

本発明材料は特定の有機溶剤及び無機又は有機アルカリ溶液に対して良好な溶解性を示すため、該材料を特定の有機溶剤に溶かして基板上に塗布し、被膜を形成させ、その上にアルカリ可溶性のポジ型ホトレジスト層を形成した場合、1回のみの現像処理により、基板上にエッチングマスクパターンを形成することができ、従来の多層レジスト法の欠点である工程の煩雑さを解消しうる。

発明の効果

本発明の感光性樹脂用下地材料は、従来の材料に比べ、形成された被膜のピーク温度に起因する溶解性の変化が極めて少なく、ピーク温度変化の許容幅が広いため、特に厳密なピーク温度制御の必要がなく、また、現像液に対する溶解性が良好なため、寸法精度の高いシャープなパターンを与えることができる。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

参考例1 縮合体の製造

p-ヒドロキシジフェニルアミン及びm-ヒドロキシジフェニルアミンを重量比で9:1の割合で混ぜ、総量1910gを85重量%リン酸溶液6.0kgに50°Cで溶解させ、完全に溶解できたらその溶液を30°Cまで冷却する。

別に、ニカレジンS305（日本カーバイト工業社製、ホルムアルdehyド変性メラミン誘導体）、955gを、これと同量の水に添加し、40°Cにて溶解させたニカレジン水溶液*

第 1 表

試料	モノマー	モノマー量 (重量%)	イソプロピルアルコール(g)	水の量 (g)	合成樹脂の分子量 (GPC測定)
3	N,N-ジメチルアクリルアミド	10	180	1620	8万
4	//	//	90	1710	17万
5	ジアセトンアクリルアミド	//	180	1620	10万
6	//	//	90	1710	20万
7	N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド	10	180	1620	5万
8	N-メチルアクリルアミド	//	//	//	11万
9	//	//	90	1710	15万

*を調製する。

このニカレジン水溶液を滴下漏斗を使用し、前記溶液に約30分間で滴下しながら反応させる。この際、反応熱のため反応液の温度が急激に上がらないように滴下する。滴下終了後、50~80°Cで5~20時間反応させたのち、反応液を30lの純水中に加えることで反応物を析出させる。次いで脱水機にて脱水処理したのち、再度30lの水で洗う。このとき約10%濃度のアンモニア水で、中和させる。さらに脱水し、これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの8重量%水溶液に溶解したのち、10重量%塩酸水溶液により中和させることで、反応生成樹脂を析出させる。これを脱水し、洗净-脱水工程を4回くり返し、洗净終了後真空凍結乾燥機を用いて乾燥することで反応生成樹脂の縮合体を得る。

次に、このようにして得られた縮合体をジメチルアセトアミドに溶解し、濃縮して12重量%濃度とした。そしてこの溶液100gに、感光性樹脂の感光特性波長域に吸収能を有する物質として、マグネソン3.6gを添加したものを試料1とした。また、スミ・プラストイエローHSG（住友化学工業社製）3.6gを添加したものを試料2とした。

参考例2 水溶性又はアルカリ可溶性樹脂の製造

第1表に示すモノマーを使用し、3lの三ッ口フラスコ内に、モノマー、水及び連鎖移動剤としてイソプロピルアルコールを仕込み、45°Cに加温したのち、水溶性ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノブロバン)2塩酸塩を、モノマーに対し2重量%添加し反応を開始する。反応温度を60°Cに保ちながら4時間反応させたのち、反応温度を80°Cに上げて1時間反応することで水溶性又はアルカリ可溶性樹脂を製造した。次いで、この反応液の量が1/5程度に減少するまで反応液中の水を減圧下に留去し、留去後の液をその約10倍量のアセトン中に入れて樹脂を析出させたのち、生成した樹脂中に混入しているモノマーを洗い流した。そしてジメチルアセトアミドを加えて、析出した樹脂を溶解し、濃縮することで、水及びアセトンを除去し、ジメチルアセトアミドの樹脂溶液を得た。

試料	モノマー	モノマー量 (重量%)	イソプロピルア ルコール(g)	水の量 (g)	合成樹脂の分子量 (GPC測定)
10	N,N-ジメチルアミノエチアクリレート	//	//	//	11万
11	アクリロイルモルホリン	//	//	//	14万
12	//	//	180	1620	8万
13	アクリル酸+N,N-ジメチルアクリラミド	5+5	//	//	13万
14	//	3+7	//	//	10万
15	アクリル酸+ステレン	9+1	90	1710	6万

実施例1～27及び比較例

参考例1で得た、縮合体及びホトレジストの感光特性波長域に吸収能を有する物質を含有する溶液103.6g/Lに、参考例2で得た水溶性又はアルカリ可溶性樹脂3.0gを添加して塗布液を調製した。この塗布液を1μmの段差を有する4インチシリコンウェハー上にアルミニウムを蒸着して成る基板上に、スピナーにより4000rpmで回転塗布した基板をそれぞれ4～6枚作成し、それぞれの基板をホットプレートを用い、プレート温度を145°C、150°C、155°C、160°C、165°C、170°Cに設定して5分間ペークすることにより、感光性樹脂用下地材料を形成した。次いで、それぞれについて、その上にボジ型ホトレジストであるOPFR-5000（東京応化工業社製）を回転塗布し、110°Cで90秒間ペークして1.35μmの膜厚を有するホトレジスト膜を形成した。次に、縮小投影露光装置4800DSW（GCA社製）を使用し、選択的露光処理を施したのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23°Cで45秒間の静止パドル現像を行い、ホトレジストと感光性樹脂用下地材料とを同時に選択的に除去し、パターンを形成した。

このようにして得られたパターンを電子顕微鏡により、アンダーカット量、パターンと基板とのコーナー部における感光性樹脂用下地材料を構成する樹脂の残渣を、それぞれのペーク温度にて観察した。その結果を第2表に示す。

*また、比較のために、水溶性又はアルカリ可溶性樹脂が添加されていないものについても、同様の観察を行つた。

その結果、本発明材料を用いたものは、アンダーカット及びコーナー部での残渣がないか、またあつたとしても少なかつた。これに対し、水溶性又はアルカリ可溶性樹脂が添加されていないものは、アンダーカット及びコーナー部での残渣がペーク温度の差により生じることが確認され、本発明材料がペーク温度の変化に対して、その特性が変化していくことが認められた。

なお、表中の溶解速度(Å/秒)は、140°Cのペーク温度で5分間ペークしたのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(23°C)に浸漬して得られる残膜の厚さを測定することで、膜厚と浸漬時間との関係から求めた。

また、略号は次を意味する。
HPMCP (HP-50) :ヒドロキシプロビルメチルセルロースフタレート

30 HPMCAP :ヒドロキシプロビルメチルセルロースアセテートフタレート
さらに、アンダーカット量の有無、コーナー部での残渣の有無の判定は、次の基準に従つた。

アンダーカット量：◎：非常に多い、○：多い、△：少ない、×：非常に少ない

コーナー部の残渣：○あり、△：若干あり、×なし

第 2 表

実施例	縮合体 試料	水溶性又はアルカリ可溶性 樹脂試料	縮合体に対する水溶性 又はアルカリ可溶性樹 脂の添加量(重量%)	溶解速度 (Å/秒)	ペーク温度 (°C)	アンダ ーカッ トの量	コーナー部 での残渣量 の有無
1	1	3	20	500	145 150 155 160 165 170	△ △ × × × ×	× × × × × ○

実施例	縮合体試料	水溶性又はアルカリ可溶性樹脂試料	縮合体に対する水溶性又はアルカリ可溶性樹脂の添加量(重量%)	溶解速度(Å/秒)	ピーク温度(℃)	アンダーカットの量	コーナー部での残渣量の有無
2			10	370	145 150 155 160 165 170	△ △ × × × ×	× × × × × ○
3			20	520	145 150 155 160 165 170	△ △ × × × ×	× × × × × ○
4			30	680	145 150 155 160 165 170	△ △ × × × ×	× × × × × ○
5			10	410	— 150 155 160 — 170	— △ × × — ×	— × × × — ○
6			20	600	— 150 155 160 — 170	— △ △ × — ×	— × × × — ○
7			20	520	— 150 155 160 165 170	— △ × × × ×	— × × × × ○
8			20	450	— 150 155 160 165 170	— △ × × × ×	— × × × × ○

実施例	縮合体試料	水溶性又はアルカリ可溶性樹脂試料	縮合体に対する水溶性又はアルカリ可溶性樹脂の添加量(重量%)	溶解速度(Å/秒)	ピーク温度(℃)	アンダーカットの量	コーナー部での残渣量の有無
9	1	8	10	430	145 150 155 160 — —	△ × × × — —	✗ ✗ ✗ △ — —
10	1	8	20	580	145 150 155 160 — —	△ × × × — —	✗ ✗ ✗ △ — —
11	1	9	20	530	— 150 155 160 165 170	— △ × × × ×	— ✗ ✗ ✗ ✗ ○
12	1	10	10	300	145 150 155 160 — —	△ × × × — —	✗ ✗ ✗ △ — —
13	1	10	20	530	145 150 155 160 — —	△ × × × — —	✗ ✗ ✗ △ — —
14	1	11	20	500	— 150 155 160 165 170	— △ × × × ×	— ✗ ✗ ✗ △ ○
15	1	12	20	550	— 150 155 160 165 170	— △ × × × ×	— ✗ ✗ ✗ ✗ ○

実施例	複合体試料	水溶性又はアルカリ可溶性樹脂試料	複合体に対する水溶性又はアルカリ可溶性樹脂の添加量(重量%)	溶解速度(Å/秒)	ピーク温度(℃)	アンダーカットの量	コーナー部での残渣量の有無
16			10	540	145 150 155 160 — —	△ × × × — —	× × △ △ — —
17	2	13	20	490	145 150 155 160 — —	△ × × × — —	× × × △ — —
18	2	HPMCP(HP-50)	10	300	145 150 155 160 165 —	△ × × × × —	× × × △ ○ —
19	2	HPMCP(HP-50)	15	400	145 150 155 160 165 —	△ × × × × —	× × × △ ○ —
20	2	HPMCP(HP-50)	20	460	145 150 155 160 165 —	△ × × × × —	× × × △ ○ —
21		HPMCP(HP-50)	25	590	145 150 155 160 165 —	△ △ × × × —	× × × △ ○ —
22	2	HPMCP	10	330	145 150 155 160 — —	△ × × × — —	× × × △ — —

実施例	複合体試料	水溶性又はアルカリ可溶性樹脂試料	複合体に対する水溶性又はアルカリ可溶性樹脂の添加量(重量%)	溶解速度(Å/秒)	ピーク温度(℃)	アンダーカットの量	コーナー部での残渣量の有無
23	2	//	20	490	145 150 155 160 — —	△ △ × × — —	× × × △ — —
24	2	イソブチレン-無水マレイン酸共重合体	20	530	145 150 155 160 — —	△ △ × × — —	× × × △ — —
25	2	13	20	470	— 150 155 160 165 170	— △ × × × ×	— × × × × ○
26	2	14		420	145 150 155 160 165 170	△ △ × × × ×	× × × × × ○
27	2	15	20	400	145 150 155 160 165 170	△ △ × × × ×	× × × × × ○
比較例	1	なし	—	260	145 150 155 160 165 170	◎ △ △ × × ×	× △ △ ○ ○ ○